

① 日本国特許庁 (JP)

② 特許出願公開

③ 公開特許公報 (A)

昭59-76541

④ Int. Cl.³-

識別記号

庁内整理番号

⑤ 公開 昭和59年(1984)5月1日

B 01 J 23/88

6674-4G

27/14

7059-4G

// C 07 C 27/14

7457-4H

47/22

7311-4H

57/04

8318-4H

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑥ プロピレン酸化用触媒

姫路市北新在家1丁目3番17号

⑦ 特 願 昭57-184668

⑧ 発 明 者 植嶋陸男

⑨ 出 願 昭57(1982)10月22日

西宮市奥畑6番134-604

⑩ 発 明 者 佐藤高久

⑪ 発 明 者 永井勲雄

姫路市南車崎2丁目1番12-81

吹田市新芦屋上27番E-201

0

⑫ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社

⑬ 発 明 者 高田昌博

大阪市東区高麗橋5丁目1番地

⑭ 代 理 人 山口剛男

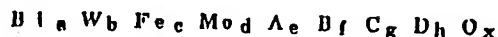
明 細 書

1. 発明の名称

プロピレン酸化用触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式が



(ただしB₁はビスマス、Wはタングステン、Fは鉄、Mはモリブデン、Oは酸素であり、Aはニッケル(Ni)および/またはコバルト(Co)を要し、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムよりなる群から選ばれた少くとも1種の元素を要し、Cはリン(P)、ヒ素(As)およびホウ素(B)よりなる群から選ばれた少くとも1種の元素を要し、Dはケイ素(Si)、アルミニウム(Al)およびチタニウム(Ti)よりなる群から選ばれた少くとも1種の元素を要す。また添字a、b、c、d、e、f、g、hおよびxは各元素の原子比

を要し、d=12としたとき、a=0.1~10.0、b=0.5~10.0(ただしa/bは0.01~6.0とする)、c=0.1~10.0、e=2.0~20.0、f=0.001~2.0、g=0~4.0およびh=0.5~1.5の値をとり、xは各々の元素の原子価によつて定まる値をとる。)

で要され、かつB₁成分はビスマス化合物とタングステン化合物との混合物をあらかじめ600~900℃の温度で焼成処理してえられた酸化物の形で導入されてなることを特徴とするプロピレン酸化用触媒組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、プロピレンを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化せしめアクロレインおよびアクリル酸をえるための触媒に関する。詳しく述べれば、本発明はプロピレンを分子状酸素含有ガスたとえば酸素を用いて接触気相酸化し、アクロレインおよびアクリル酸、とくに主としてアクロレインを高い選択性か

つ高い収率でえるための触媒に調するものであり、長期かつ安定して工業的に使用しうる触媒を提供するものである。

プロピレンを接触気相酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造するための触媒は数多く提案されている。

その代り例としてモリブデンおよびビスマスを主体とする触媒系がある。具体例をあげれば、特公昭36-3563号公報明細書にはモリブデン酸ビスマスおよびリンモリブデン酸ビスマスよりなる触媒、特公昭39-3670号公報明細書には、鉄、ビスマス、リンおよびモリブデンを構成元素とする触媒組成物、米国特許第352299号明細書には、ニッケル、コバルト、鉄、ビスマス、モリブデンにリン、硫酸、ホウ素、さらにカリウム、ルビジウム、セシウムを構成元素とする触媒組成物が開示されている如くである。

また、一方にはタングステンおよびビスマスを主体とする触媒系があり、米国特許第3089909号明細書にはビスマスのタングステン酸塩、特公

昭39-18017号公報明細書にはビスマス、コバルト、タングステン系触媒組成物が提案されている。さらには、モリブデン、ビスマス、タングステンを主体とする触媒系も提案されている。例えば特開昭49-9490号、特開昭49-14393号があり、特公昭47-42241号公報明細書にはモリブデン、コバルト、鉄、ビスマス、タングステン、ケイ素、アルカリ金属を構成元素とする触媒組成物が提案されている。

これら公知の提案になる多数の触媒においては初期の提案のものにはアクロレインおよびアクリル酸の収率の面で工業的使用において、いまだ不十分なものが多かったが、近時に至るにしたがい種々の改良が加えられ、工業的に使用可能の域に達するものも散見されるようになった。

しかしながら、これらの提案になる触媒は実際工業的に使用されているとはいえ、その明細書の実施例に記載されているようにアクロレインおよびアクリル酸を高選択率、高収率でえることはできず、はるかに低い水準の収率を呈しているにす

まないことも事実である。実際、工業的に使用する場合、当該接触気相酸化反応が非常に発熱的であるために、触媒層の中にホットスポットという局部的異常高温帯が発生して過度の酸化反応が起つたり、触媒の充填層高が大きいために触媒層中での圧力が触媒層の入口から出口に向つて順次変化していくために理論的な反応からかけはなれること等がその原因となつているのであろう。また一方モリブデンを主体とする多成分系触媒においては、モリブデンが多数の元素と容易に反応して複雑なモリブデンの錯塩を生じるため均質の触媒をえることが困難であり、触媒性能の再現性に難点があり、かかる触媒組成を工業的な触媒製造に用いた場合、製造された全ての触媒性能が上記文献実施例の如き高い水準を示しえないことは十分納得のいくところである。

本発明者等はモリブデン、ビスマスおよびタングステンを含む触媒系でのかかる工業的使用における欠点を克服し、なおかつ工業的触媒製造の規模において触媒性能の再現性にすぐれた調製方法を鋭意研究の結果本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は一般式



〔ただしB1はビスマス、Wはタングステン、F_eは鉄、M_oはモリブデン、Oは酸素であり、Aはニッケル(Ni)および/またはコバルト(Co)を要わし、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびナトリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を要わし、Cはリン(P)、ヒ素(As)およびホウ素(B)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を要わしそしてDはケイ素(Si)、アルミニウム(Al)およびチタニウム(Ti)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を要わす。また添字a、b、c、d、e、f、g、hおよびxは各元素の原子比を要わし、d=1.2としたとき、a=0.1~10.0、b=0.5~10.0(ただしa/bは0.01~6.0とする)、c=0.1~10.0、e=2.0~20.0、f=0.001~2.0、g=0~4.0およびh=0.5~1.6の値をとり、xは各々の元素の原子価によつて定まる数値をとる。〕

て製わされ、かつB成分はビスマス化合物とタングステン化合物との混合物をあらかじめ600～900℃の温度で焼成処理してえられた酸化物の形で導入されてなることを特徴とするプロピレン酸化用触媒組成物およびその製法を提供するのである。

本発明の触媒における特徴は、ビスマスがタングステンとくわめて安定した結合をなし、しかも長期間にわたる反応においてもその高い触媒性能を維持することである。このビスマスとタングステンの安定した結合はビスマスとタングステンをあらかじめ600～900℃の高温で処理して形成されるものである。このビスマスとタングステンとからなる化合物についての学術的研究も近年行なわれるようになり、たとえばジャーナル オブ キャタリシス (Journal of Catalysis) 第31巻第200～208頁(1973年)では種々のビスマス-タングステートの存在を明らかにしている。当発明者等の実験でもこれらは400℃を超える高温でプロピレンの酸化に活性があることが認め

られたが、その活性の水準は工業的使用にあつてはとても満足のものではなく、このビスマス-タングステートをモリブデン、鉄および他の金属元素とさらに複合的に結合せしめることにより触媒安定性が良好でしかも低温で触媒性能にすぐれた、望時収率の高い触媒組成物がえられることが判明したのである。たしかに特開昭55-47144号公報明細書および特開昭48-9490号公報明細書の一部にビスマスとタングステンの混合物を別に調製し、これを残りの触媒成分に加えるという提案がすでに述べられているがこの場合は、あらかじめ安定なビスマス-タングステン化合物が形成されるような条件での焼成は行なわれていない。

これに対して本発明による触媒はビスマスとタングステンをあらかじめ高温で処理しており、これを用いることにより調製法にかいてくわめて再現性にすぐれた高水準の触媒がえられ、従来のビスマスとモリブデンの化合物を主体とする触媒系に比し、工業的調製法として、くわめて有利であることが判明した。さらに詳しくべきことに本発明

においてビスマスは實質的にタングステンとくわめて強固に結合しており、多成分系触媒とした後もタングステンとの結合を解かれたビスマスの化合物、たとえば三酸化ビスマス、ビスマス-モリブデートなどは生成しないことがX線回折分析の結果明らかとなつたのである。すなわち本発明にかかる触媒はビスマスとタングステンとが強固な結合を保ちつつ他の触媒構成元素とさらに複合的に結合されているものと認められたのである。そして長期間にわたるプロピレンの酸化に供した後もその結合状態にほとんど変化のないことが同じくX線回折分析の結果確認されたのである。しかも本発明により製造された触媒は反応温度を従来のものにくらべ低くすることができ、かつアクロレインとアクリル酸の合計収率を高めることができたのみならず、とくにメチオニンなどの有用な医薬品の原料となるアクロレインの選択性が高い触媒をえることができたのである。

そして本発明者らの知見によればこのアクロレインへの高選択性を与える触媒としてはさらに触媒

の形状を以下の如く特定したものが推奨されることが明らかとなつた。すなわち、3.0～10.0mmの外径で長さが外径の0.5～2.0倍の外形を有し、かつ内径が外径の0.1～0.7倍となるように長さ方向に開孔を有するリング状触媒であり、触媒組成物が上記一般式で表示されかつ特定されることを特徴とするプロピレン酸化用触媒である。

このように本発明触媒の形状を特定することは、以下の如き効果を奏するものであることが判明している。

- (I) 触媒の形状を上記特定になるリング状にしたことにより、触媒の幾何学的表面積が増大し、それにつれてプロピレンの転化率が増加し、かつ触媒細孔内で生成したアクロレインの細孔内拡散が脱離、拡散時の通路の短縮とあいまつて、円柱状のものに比べてすみやかになり、逐次反応であるアクロレインからアクリル酸、酢酸、二酸化炭素、一酸化炭素への反応が低下する。
- (II) リング状触媒にすることで当然予想されるのであるが、触媒層中での圧力損失が減少し、工業

生産におけるブローの電力費を低減することが可能となる。

④ また、本発明の触媒は触媒寿命が伸びるといふ利点を有している。すなわち、一般に接触銀担持化が非常に発熱的であるために起こる局所異常高温帯の温度を、リング状触媒にすることによる除熱効果の増大と、先に述べたアクリル酸、酢酸、二酸化炭素、一酸化炭素への逆次反応による発熱の減少があいまって、ホットスポットの温度が低下し、反応中に触媒成分の一つであるモリブデンの飛散が原因で起こる圧力損失の上昇率が小さくなり触媒の寿命をのばす結果となる。

本発明の触媒は上記一般式で示される組成範囲よりなるものであるが、その調製法は上記した如き特徴を具備せしめれば、種々に選ぶことができる。

まずビスマスとタングステンの結合体の生成方法について、好ましい調製法の一例を以下に示す。

ビスマスタングステンの結合物を添加し、さらによく混合して濃縮し、えられた粘土状物質を成形後350℃～650℃、好ましくは400℃～600℃の温度で空気流通下にて焼成し完成触媒をえる。

なお、必要に応じて粉末状の担体物質を前記泥状物中に添加して使用することもできる。

担体としては、シリカゲル、アルミナ、シリコンカーバイド、ケイ酸土、酸化チタンおよびセライト（商標名）などから選ばれるがとくにシリカゲル、酸化チタン、セライトが適当である。

本触媒の特徴であるビスマスとタングステンの酸含有化合物はビスマスのタングステンに対する原子比が0.01～6.0、好ましくは0.1～4.0の範囲に限定される。すなわち、6.0を越える原子比のビスマス—タングステン化合物は安定な結合状態をとりえず、触媒調製中あるいは触媒の長期使用中にビスマスタングステンの結合がとわれビスマスが他の成分と再結合して、触媒の各成分の結合バランスを崩し、好ましい結果をもたらさないからである。もちろんこのような原子比を満

最初ビスマス化合物、たとえば硝酸ビスマス、水酸化ビスマス、酸化ビスマスとタングステンの化合物たとえばパラタングステン酸アンモニウム、酸化タングステンとを少量の水と共によく混合し乾燥後600～900℃、好ましくは700～850℃の高温で処理を行ない粉砕する。粉砕は小さくする方がよいが必要以上の細粉化は無駄であり、100メッシュ以下程度で充分である。かくしてビスマス—タングステン化合物をえることができる。ついで触媒を調製する一具体例を以下に示す。あらかじめモリブデンの化合物たとえばモリブデン酸アンモニウムの水溶液に鉄の化合物たとえば硝酸鉄の水溶液を加え、一般式中で示されるAの元素としてコバルトを用いる場合はたとえば硝酸コバルトの水溶液を、Bとしてアルカリ金属を用いる場合はアルカリ金属源としてアルカリ金属水酸化物あるいは硝酸塩を、Cとしてリンを用いる場合はリン酸水溶液を、Dとしてケイ素を用いる場合はコロイダルシリカ等を用い各水溶液をよく混合し、えられた泥状物に対し、先の粉砕された

足すると同時に高温処理条件も必須の要件である。ビスマスとタングステンの酸含有化合物はこのような温度範囲での処理によつて安定な化合物を形成し、しかも本発明の触媒組成物中に組み込まれることによつてその触媒性能をきわめて高水準に引き上げる。600℃に満たない低温部でのビスマスとタングステンの化合物の熱処理は、たとえその原子比が上記範囲を満足するものであつても触媒組成物中で安定化せず、触媒調製中あるいは触媒の使用中に、触媒組成物における結合バランスが崩れる原因となり好ましくない。また900℃を越える高温での処理もビスマスとタングステンの安定な結合体をえにくく、触媒組成物中において変化しやすいため好ましくはない。

本発明における触媒原料としては、上記の化合物に限定するものではなく、ビスマスおよびタングステンに關しては塩化ビスマスなどのハロゲン化ビスマス、炭酸ビスマス、重炭酸ビスマス、水酸化ビスマス、酢酸ビスマスなどの有機酸ビスマス塩やタングステン酸ナトリウムなどのタングス

テン酸のアルカリ金属塩、塩化タングステン類などのハロゲン化タングステン類などが適宜使用されるがハロゲン化物やアルカリ塩を使用した場合はスラリーを通過した後十分な洗滌が必要であることはいうまでもない。

モリブデン、鉄およびその他の触媒原料についても、硝酸塩、有機酸塩は勿論のこと触媒調製に各々の酸化物を形成しうるものであればいかなる化合物でも使用可能である。もちろん上記触媒を構成する元素の2種ないし3種を含有する化合物も同様に使用しうる。

そして、触媒の調製方法としても、上記のほか触媒組成物中の各触媒成分が均一に混合されて存在しうる方法であれば、いかなる方法でも採用することができ、たとえばビスマスとタングステンの調製された粉末を、粉末化されたコバルト、鉄、モリブデン、ケイ素およびアルカリ金属の酸化物混合物とともに混合し、焼成によつて消滅するカルボキシメチルセルロースなどの結合剤を添加して均一に混練し上記と同様にして所望の触媒

組成物を与えることができる。

このようにしてえられた触媒を用いて250～450℃の反応温度、常圧～10気圧の圧力下、1～12容積%のプロピレン、0～18容積%の酸素、0～60容積%の水蒸気および20～50容積%の窒素ガス、炭酸ガスなどの不活性ガスよりなる原料ガスを接触時間1.0～10.0秒で反応せしめる。

また、本発明による触媒は固定床式反応においても流動床式反応においても使用できるもので、その選択も、当業者が適宜行ないうるところである。

以下、実施例、比較例を示し本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその主旨に反しないかぎり以下の実施例に限定されるものではない。

なお、本発明における反応率、選択率および単収率を以下のように定義するものとする。

$$\text{反応率(モル\%)} = \frac{\text{反応したプロピレンのモル数}}{\text{供給したプロピレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率(モル\%)} = \frac{\text{生成したアクロレインまたはアクリル酸のモル数}}{\text{反応したプロピレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{単収率(モル\%)} = \frac{\text{生成したアクロレインまたはアクリル酸のモル数}}{\text{供給したプロピレンのモル数}} \times 100$$

実施例 1

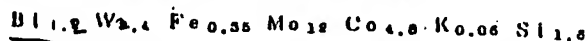
硝酸ビスマス48gを、硝酸鉄10.4gを加えて酸性とした蒸留水1000mlに溶解した。この水溶液に、アンモニア水(28%)1100mlを加え白色沈殿物をえた。これを分別水洗し、えられた白色ケーキ状物質に、4.64gの三酸化タングステンを加え充分混合したのち、23.0℃で16時間乾燥させ、さらに空気流下750℃で2時間熱処理を行なった。えられた灰色塊状物を100メッシュ以下に粉砕し灰色粉体をえた。この粉体をX線回折分析したところ先の文献に示されているd=2.973、3.207、2.706、1.648、1.915にピークのある $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$ とd=3.632、3.817、3.739、2.610にピークのある WO_3 の

混合物であり、酸化ビスマスのピークは全く認められないことが分つた。

別にモリブデン酸アンモニウム¹⁷⁶⁶を蒸留水8000mlに溶解した水溶液に、硝酸コバルト11.64gを800mlの蒸留水に溶解した水溶液、硝酸鉄2鉄11.8gを400mlの蒸留水に溶解した水溶液、20重量%のシリカを含むシリカゾル400gおよび硝酸カリウム5.1gを100mlの蒸留水に溶解した水溶液をそれぞれ加え、室温下攪拌した。

えられた懸濁液を加熱濃縮せしめ乾燥したのち粉砕した。この粉体に先の灰色粉体を加え充分混合したのち蒸留水を加えてよく混練し、直径5.5mm、長さ7mmのペレット状に成型し乾燥後空気流下450℃で6時間焼成して完成触媒とした。

この触媒の酸素をのぞく組成は原子比で



であつた(以下同様に触媒組成を表現する。)。できあがつた触媒をX線回折分析したところ先のビスマスタングステートのピークはそのまゝ認め

られビスマスが酸塩以外の他の元素と結合した、たとえビスマスモリブデートなどに関するピークは全く認められなかつた。

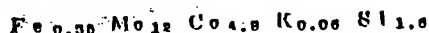
かくしてえられた触媒のうち1520 mlを内径25.4 mmの鋼鉄製反応管に層長3000 mmで充填し、外部の触媒(溶融塩)温度を295℃に加熱し、プロピレン7容量%, 酸素12.6容量%, 水蒸気10.0容量%, 窒素70.4容量%からなる組成の原料ガスを導入し接触時間2.0秒(NTP換算)で反応せしめ第1表に示す結果をえた。

なお、分析はガスクロマトグラフィーおよび微定量法で行なつた。

この触媒で5000時間反応を行なつた後、抜き出してX線分析を行なつたところ、使用前の触媒と変化は認められなかつた。

比較例 1

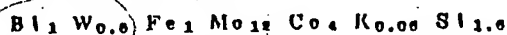
実施例1においてビスマスとタングステンとの高融点物質を用いないほかは同様にしてい、下記の組成の触媒を調製した。



盤したのち80℃に加熱し、上記硝酸ビスマス溶液に攪拌下に添加した。えられた白色沈殿物を分別し、ナトリウムイオンが検出されなくなるまで水洗した。えられた白色ケーキを実施例1におけると同様に処理し黄色粉体をえた。

別にモリブデン酸アンモニウム1766 gを8000 mlの蒸留水に溶解した水溶液に、硝酸コバルト970 gを8000 mlの蒸留水に溶解した水溶液、硝酸第2鉄336 gを1000 mlの蒸留水に溶解した水溶液、20重量%のシリカを含むシリカゾル400 gおよび硝酸カリウム8.1 gを1000 mlの蒸留水に溶解した水溶液をそれぞれ加え室温下攪拌した。

えられた懸濁液に硝酸90 mlおよび硝酸アンモニウム600 gを加えた後、上記黄色粉体を加え、加熱攪拌下に濃縮せしめ、実施例1におけると同様に成型乾燥後空気流通下450℃で6時間焼成し下記組成の触媒をえた。



えられた触媒を実施例1と同じ条件下で反応し、

えられた触媒を実施例1と同じ条件下で反応し表1に示す結果をえた。

比較例 2

実施例1において三酸化タングステンを用いないほかは同様にしない下記の組成の触媒を調製した。



えられた触媒を実施例1と同じ条件下で反応し表1に示す結果をえた。

比較例 3

実施例1においてビスマスとタングステンを500℃で2時間熱処理して行なつた以外は同様にしない、実施例1における触媒と同じ組成の触媒をえた。えられた触媒を実施例1と同じ条件下で反応し表1に示す結果をえた。

実施例 2

硝酸ビスマス405 gを、硝酸90 mlを加えて酸化した蒸留水920 mlに溶解し80℃に加熱した。タングステン酸ナトリウム138 gを1700 mlの水に溶解し、硝酸でpHを2.2に調

$$MW = 329.87$$

整し表1に示す結果をえた。

実施例 3

実施例1の触媒を用い高融点のプロピレンと空気、水蒸気を用いて反応を行なつて表1に示す結果をえた。

実施例 4~9

実施例1におけると同様の方法で表1中に示す組成の触媒を調製した。プロピレンの酸化反応条件および結果は表1の通りである。

用いた原料はニッケル、タリウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、アルミニウム源としてはそれぞれの硝酸塩をルビジウム源としては水酸化ルビジウムを、チタニウム源としては二酸化チタニウムを、リン源としてはリン酸を、ホウ素源としてはホウ酸をそれぞれ用いた。

実施例 10

実施例1と同じ組成及び調製法による触媒を外径6.0 mm、長さ6.6 mm、穴径1.0 mmのリング状に成型し実施例1と同様の反応を行ない表1に示す結果をえた。

表 1 (1)

要素名	1	2	3	4	5
シリコン (原子%)	1.2	0.5	1.2	1.2	1.2
W	2.4	0.5	2.4	2.4	2.4
F	0.35	1	0.35	1.8	1.2
M	12	12	12	12	12
A	C 4.8	C 4.0	C 4.8	C 4.8	C 4.8
B	K 0.06	K 0.06	K 0.06	K 0.06	K 0.06
C	-	-	-	-	-
D	Si 1.6	Si 1.6	Si 1.6	Si 1.6	Si 1.6
シリコン (原子%)	7	7	9	7	7
W	12.6	12.6	13.5	12.6	12.6
F	10	10	26.7	10	10
M	70.4	70.4	50.8	70.4	70.4
A	29.5	29.5	280	300	310
B	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
C	97.5	97.0	96.5	97.0	93.5
D	88.4	90.2	90.4	86.1	87.6
シリコン (原子%)	8.3	6.8	5.8	10.3	9.7
W	86.2	87.5	87.2	83.5	81.9
F	8.1	6.6	5.7	10.0	9.1
M	94.3	94.1	92.9	93.5	91.0

表 1 (2)

要素名	6	7	8	9	10
シリコン (原子%)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
W	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
F	0.35	1	0.35	1.8	1.2
M	12	12	12	12	12
A	C 4.8	C 4.8	C 4.8	C 4.8	C 4.8
B	Sr 0.04	Ca 0.06	Rb 0.12	K 0.06	K 0.06
C	-	-	P 1.2	B 2.8	-
D	Si 1.6	Si 1.6	Si 5.0	Si 5.0	Si 1.60
シリコン (原子%)	7	7	7	7	7
W	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
F	10	0	10.0	10.0	10.0
M	70.4	50.4	70.4	70.4	70.4
A	300	300	310	310	295
B	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
C	95.1	96.8	95.5	94.3	96.5
D	85.1	84.6	79.1	77.5	90.3
シリコン (原子%)	11.5	11.5	13.0	12.7	7.0
W	80.9	81.9	73.5	73.1	89.1
F	10.9	11.4	12.4	12.0	6.9
M	91.8	93.3	87.9	85.1	96.0

表 1 (3)

要素名	1	2	3
シリコン (原子%)	1.2	1.2	1.2
W	2.4	2.4	2.4
F	0.35	0.35	0.35
M	12	12	12
A	C 4.8	C 4.8	C 4.8
B	K 0.06	K 0.06	K 0.06
C	-	-	-
D	Si 1.6	Si 1.6	Si 1.6
シリコン (原子%)	7	7	7
W	12.6	12.6	12.6
F	10.0	10.0	10.0
M	70.4	70.4	70.4
A	29.5	29.5	29.5
B	2.0	2.0	2.0
C	95.8	89.4	89.4
D	85.5	87.5	87.5
シリコン (原子%)	3.6	6.5	9.5
W	73.4	78.2	78.2
F	0.3	5.6	8.5
M	74	79.0	86.7

